

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.009

碱熔-蒸馏-滴定法测定萤石中的氟化钙含量

刘金优 杨琛 杨宇红 程堆强

(通标标准技术服务有限公司,天津 300457)

摘要 采用碱熔-蒸馏-滴定法测定萤石中氟含量,计算得到氟化钙含量。萤石试样首先用碳酸钠碱熔消解,然后经硫酸-水蒸气蒸馏分离氟,以茜素磺酸钠作指示剂,用硝酸钍溶液滴定测出其中氟含量,并计算得到氟化钙含量。利用 X 射线衍射光谱(XRD)法验证了萤石中氟的存在形式,并通过实验确定了碳酸钠使用量、硫酸溶液加入量、蒸馏温度和蒸馏时间等的最佳实验条件。采用国家标准样品对方法进行了准确度和精密度验证,几个标准样品的碱熔-蒸馏-滴定法结果均在标准值允许误差范围内,相对标准偏差(RSD)均小于 0.5%,方法准确可靠,值得推广。

关键词 萤石;氟化钙含量;碱熔;蒸馏

中图分类号:O655.2

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)01-0044-05

Determination of CaF_2 Content in Fluorspar by Titration Method with Alkaline Fusion-Distillation

LIU Jinyou, YANG Chen, YANG Yuhong, CHENG Duiqiang

(SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract In this paper, the content of fluorine in fluorspar was determined by alkaline fusion-distillation-titration method, and the content of CaF_2 was calculated. The fluorspar sample was first dissolved by sodium carbonate, then separated by sulfuric acid steam distillation. The fluoride content was determined by titration of thorium nitrate solution with sodium alizarin sulfonate as indicator, then CaF_2 calculated. The fluorine form in fluorspar was determined by XRD, and through the test of the using amount of sodium carbonate and sulfuric acid solution, the distillation temperature and time differences, the suitable experimental conditions were determined. The accuracy and precision of this method were also verified by using national standard samples. The RSD of alkaline fusion-distillation-titration method of all samples are less than 0.5%, indicating the method is accurate and reliable, which is worth promoting.

Keywords fluorspar; CaF_2 content; alkaline fusion; distillation

前言

萤石,又名氟石,主要成分为氟化钙,是一种重

要的非金属矿产资源,欧美等许多发达国家将其作为一种重要战略物资进行储备^[1]。萤石的用途遍及冶金、化学、水泥、玻璃、陶瓷工业等各个领域^[2],特

收稿日期:2020-03-11 修回日期:2020-04-11

作者简介:刘金优,男,工程师,主要从事岩石矿物化学分析研究。E-mail:larry-jy.liu@sgs.com

本文引用格式:刘金优,杨琛,杨宇红,等.碱熔-蒸馏-滴定法测定萤石中的氟化钙含量[J].中国无机分析化学,2021,11(1):44-48.

LIU Jinyou, YANG Chen, YANG Yuhong, et al. Determination of CaF_2 Content in Fluorspar by Titration Method with Alkaline Fusion-Distillation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 44-48.

别是化学工业领域内的氢氟酸和氟化铝生产。例如:2018 年美国萤石消费中 83% 用于氢氟酸制造, 14% 用于氟化铝制造; 中国萤石消费氢氟酸制造占 53%, 氟化铝制造占 18%^[3]。

萤石中最重要的技术指标是氟化钙含量, 它决定着萤石的质量等级和用途^[4-5], 特别是在进出口贸易中, 产品质量要求较为严格^[4], 因此准确测定萤石中氟化钙含量非常重要。目前, 萤石中氟化钙的测定方法有 EDTA 滴定法^[6-7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[8-9]、X 射线荧光光谱法^[10-11] 等。其中 EDTA 滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法通过测定萤石中除去碳酸钙之后的钙含量, 计算得到氟化钙含量。这两种方法, 样品在前处理时, 有时会有存在消解不完全情况, 需二次消解, 同时还存在含钙乙酸滤液中残留氟化钙的补正问题。事实上, 萤石的几个主要应用领域(氢氟酸、氟化铝等), 其主要有效元素是氟, 因此通过测定萤石中氟含量, 再计算得到氟化钙含量更能反映实际情况。X 射线荧光光谱法中有提到用氟作为测试线, 但氟元素为轻元素, 荧光产额低, 测定有一定困难, 精度有待提高。因此, 采用碱熔-蒸馏-滴定法测试萤石中氟含量, 计算得到氟化钙含量。通过准确度和精密密度实验可知, 蒸馏-滴定法结果稳定可靠, 值得推广应用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

无水碳酸钠(优级纯)、氟化钠(基准物质)、盐酸(0.1 mol/L)、氢氧化钠溶液(20 g/L)、硫酸溶液(2+1)、茜素磺酸钠指示剂(0.5 g/L)。

氯乙酸缓冲溶液: 称取 10 g 氯乙酸(分析纯), 溶解于 50 mL 氢氧化钠溶液(1 mol/L)中, 再用水稀释至 100 mL, 摇匀。

硝酸钍标准滴定溶液: 称取 6.70 g 四水合硝酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (分析纯), 用水稀释至 1 L, 摇匀待次日标定。

氟标准溶液(1 mg/mL): 准确称取 2.211 0 g 在 600 °C 灼烧并于干燥器中冷却的基准氟化钠, 溶于水, 并定容至 1 000 mL 容量瓶中, 混匀, 再转移至干燥塑料瓶中保存待用。

硝酸钍标准溶液标定: 移取 10.00 mL 氟标准溶液, 加入 40 mL 水, 按实验步骤, 用硝酸钍标准滴定溶液滴定, 记录终点消耗滴定液体积 V_1 , 则相应硝酸钍标准滴定溶液对氟离子的滴定度 $T(\text{mg/mL}) = 10/V_1$ 。

萤石标准样品为 GBW07251、YSB14796-02、

YSBC28735-2014。

1.2 主要仪器

SmartLabX 射线衍射仪(日本理学), 带盖铂坩埚。

高温炉: 能控制温度到 (800 ± 20) °C;

蒸馏装置: 一个蒸馏烧瓶、一个滴液漏斗、一个冷凝管、一个电热套和一个接触式温度计, 如图 1 所示, 可以控制蒸馏瓶温度 (160 ± 2) °C, 其中玻璃材质为硼硅玻璃。

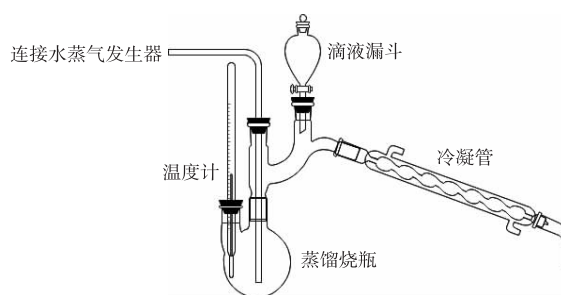


图 1 蒸馏装置示意图

Figure 1 Typical form of apparatus for steam distillation.

1.3 实验方法

1.3.1 试样处理

试样研磨加工至粒度小于 0.063 mm, 并在 (105 ± 5) °C 烘箱中烘干 2 h, 置于干燥器冷却至室温待测。

1.3.2 碱熔及蒸馏

称取烘干试样 0.2 g, 精确到 0.000 1 g, 移入已称有 2 g 无水碳酸钠的铂坩埚中, 小心混匀, 盖上铂金盖。

将铂坩埚放入已预先加热至 200 °C 的马弗炉中, 升温至 800 °C, 保温 20 min, 取出。小心将铂坩埚底部置于冷水槽中迅速冷却, 然后将铂坩埚中熔块移入已放有 3~4 颗玻璃小球的蒸馏烧瓶中, 粘附在坩埚壁的熔块通过加少量水, 电热板加热, 全部移入蒸馏烧瓶。

按图 1 所示连接好蒸馏装置, 磨口处通过涂抹硅脂密封, 将装有 50 mL 氢氧化钠接收液(20 g/L)的 500 mL 聚四氟烧杯置于冷凝管下端收集蒸馏液, 冷凝管下端需插入到接收液液面以下。

接通冷却水, 通过滴液漏斗向蒸馏烧瓶中滴加 50 mL 硫酸溶液(2+1)后, 关闭漏斗, 快速加热蒸馏烧瓶至 160 °C, 同时连通已加热至沸腾的水蒸气发生器, 让水蒸气持续通入蒸馏烧瓶, 维持蒸馏温度 (160 ± 2) °C。收集蒸馏液约 400 mL, 停止蒸馏(整个稳定蒸馏过程持续约 90 min), 洗涤冷凝管, 将聚

四氟烧杯中蒸馏液移入 500 mL 容量瓶,定容摇匀,再转移至干燥塑料瓶中保存待滴定。

1.3.3 滴定

移取 50.00 mL 蒸馏液至 250 mL 硼硅玻璃烧杯中,加入 1 mL 茜素磺酸钠指示剂,用盐酸(0.1 mol/L)或氢氧化钠溶液(20 g/L)调至溶液刚出现粉红色,加入 2 mL 氯乙酸缓冲溶液,然后用硝酸钍标准滴定溶液滴定至溶液颜色由黄色变为粉红色为终点。记录消耗滴定溶液体积 V ,并随同滴定空白实验蒸馏液。

1.4 结果计算

萤石中氟化钙的含量(%)计算如式(1):

$$\omega_{\text{CaF}_2}/\% = \frac{T \cdot (V - V_0) \times 500 \times 100}{m \cdot 50 \times 1\,000} \times \frac{78}{38} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

m ——试样称样量,g;

T ——硝酸钍标准滴定溶液对氟离子的滴定系数,mg/mL;

V ——滴定试样时消耗的硝酸钍标准滴定溶液体积,mL;

V_0 ——滴定空白时消耗的硝酸钍标准滴定溶液体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 萤石中氟的存在形式

通过滴定萤石中的氟,计算得到氟化钙含量。为验证萤石中氟的存在形式,对几个不同氟化钙含量的萤石样品进行 X 射线衍射光谱(XRD)法测试,经检索分析可知(图 2),不同氟化钙含量的萤石样品中氟的存在形式均为 CaF_2 ,未发现其他含氟化合物。因此,通过测定萤石中的氟计算得到氟化钙含量,方法可行。

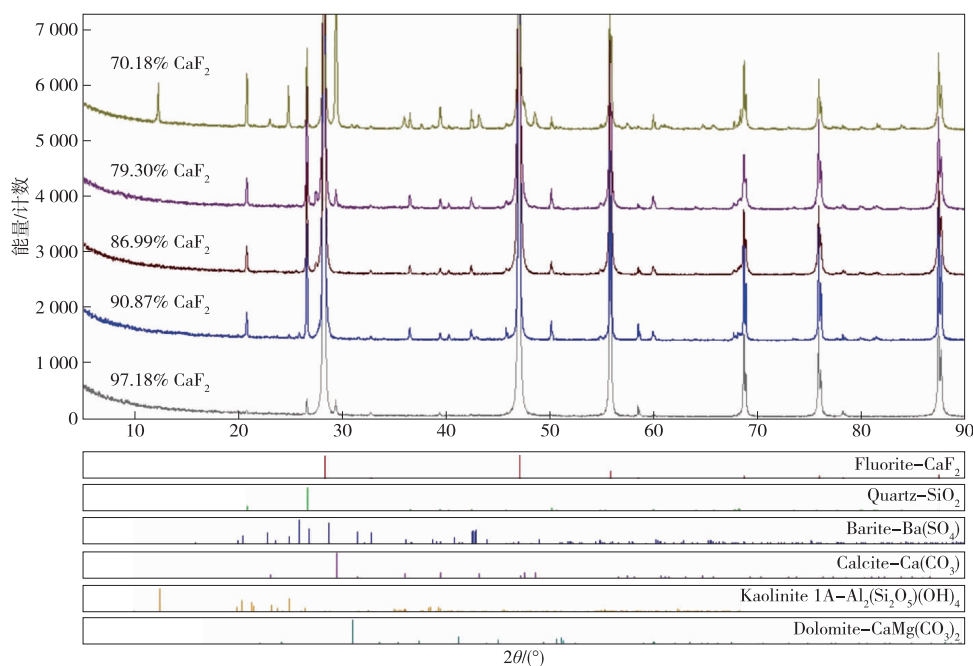


图 2 不同氟化钙含量的萤石 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of fluorite samples with different contents of CaF_2 .

2.2 碳酸钠使用量的影响

萤石试样蒸馏前,需要用碳酸钠进行碱熔处理,实验发现,碳酸钠的使用量对最终结果有明显影响,以萤石标准样品 GBW07251 为例,碳酸钠使用量分别为 0、1、2、3 g 的实验结果如表 1 所示。由表 1 中数据可知,当没有碳酸钠或碳酸钠使用量不足时,最终氟化钙含量结果都偏低,这是由于碱量不足,萤石消解不完全所致。综合考虑,碳酸钠使用量选择 2 g 比较合适。

表 1 碳酸钠使用量的影响实验

Table 1 Effect experiment of the amount of sodium carbonate

碳酸钠用量/ g	测试值/ %	标准值/ %	偏差/ %	允许差/ %
0	89.68	90.87	-1.19	±0.14
1	90.05	90.87	-0.82	±0.14
2	90.89	90.87	0.02	±0.14
3	90.82	90.87	-0.05	±0.14

2.3 硫酸溶液加入量的影响

氟的蒸馏分离,硫酸和高氯酸均能实现,鉴于高氯酸价格较高,且属于一类易制爆管制化学品,实验室采用硫酸溶液(2+1)进行实验,并对其加入量的影响进行了条件实验,以萤石标准样品 GBW07251 为例,结果显示如表 2 所示。当硫酸溶液不足时,蒸馏分离出的氟离子偏少,最终结果偏低,硫酸溶液过量,影响较少。综合考虑,硫酸溶液加入量选择 50 mL。

表 2 硫酸溶液加入量的影响实验
Table 2 Effect experiment of the amount
of sulfuric acid solution

硫酸溶液(2+1)/ mL	测试值/ %	标准值/ %	偏差/ %	允许差/ %
30	89.53	90.87	-1.34	±0.14
40	90.45	90.87	-0.42	±0.14
50	90.89	90.87	0.02	±0.14
60	90.84	90.87	-0.03	±0.14

2.4 蒸馏温度的影响

除硫酸溶液的加入量外,硫酸溶液的蒸馏温度对氟离子的分离程度也有一定影响,温度较低,氟离子分离不完全,结果偏低;温度太高,硫酸溶液中三氧化硫容易挥发出来,最终滴定结果偏高。同样以萤石标准样品 GBW07251 为例,结果见表 3,因此实验最终选择蒸馏温度为 160 ℃。

2.5 蒸馏时间的影响

蒸馏过程中,通过调节水蒸气的流量大小,可以控制蒸馏时间。实验发现,蒸馏时间过短,蒸馏不充

分,最终测试结果偏低,蒸馏时间长,测试结果影响较小,但蒸馏效率低,实验耗时周期长。根据萤石标准样品 GBW07251 蒸馏测试结果(表 4),综合考虑,实验室选择控制蒸馏时间在 90 min 左右。

表 3 硫酸溶液蒸馏温度的影响实验
Table 3 Effect experiment of distillation temperature
of sulfuric acid solution

蒸馏温度/℃	测试值/%	标准值/%	偏差/%	允许差/%
140	89.96	90.87	-0.91	±0.14
150	90.76	90.87	-0.11	±0.14
160	90.89	90.87	0.02	±0.14
170	90.92	90.87	0.05	±0.14
180	91.62	90.87	0.75	±0.14

表 4 蒸馏时间的影响实验
Table 4 Effect experiment of distillation time

蒸馏时间/min	测定值/%	标准值/%	偏差/%	允许差/%
60	89.71	90.87	-1.16	±0.14
75	90.67	90.87	-0.20	±0.14
90	90.89	90.87	0.02	±0.14
105	90.91	90.87	0.04	±0.14
120	90.96	90.87	0.09	±0.14

2.6 准确度和精密度实验

通过对 GBW07251、YSB14796-02、YSBC28735-2014 三个萤石标准样品进行多次($n=8$)平行实验,来验证碱熔-蒸馏-滴定法的准确度和精密度,结果如表 5 所示,三个标准样品的测试平均值均在其标准值允许差范围内,方法准确度良好;且相对标准偏差(RSD)均小于 0.5%,精密度高。

表 5 碱熔-蒸馏-滴定法准确度和精密度实验

Table 5 Accuracy and precision experiment of alkaline fusion-distillation-titration method($n=8$)

标准样品	测试值/%								测试平均值/%	标准值/%	RSD/%
GBW07251	90.63	90.85	91.11	90.95	91.08	90.78	90.96	90.67	90.88	90.87±0.14	0.20
YSB14796-02	93.73	93.39	93.76	93.98	93.93	93.61	93.55	93.43	93.67	93.74±0.21	0.23
YSBC28735-2014	96.55	96.89	96.64	96.93	97.04	96.75	96.85	96.71	96.80	96.87±0.17	0.17

3 结论

采用碱熔-蒸馏-滴定法测定萤石中的氟化钙含量,然后计算得到氟化钙含量。利用 XRD 实验验证了萤石中氟的存在形式为氟化钙,并通过碱熔碳酸钠使用量、硫酸溶液加入量和蒸馏温度的条件实验,最终确认碱熔碳酸钠使用量为 2 g,硫酸溶液加入量为 50 mL,蒸馏温度为 160 ℃,蒸馏时间 90 min。采用萤石标准样品 GBW07251、YSB14796-02、YSBC28735-2014 对方法准确度和精密度进行了验证,测试结果表明本方法准确度良好,精密度高,值得推广应用。

参考文献

[1] 李飞. 萤石市场分析[J]. 工程设计与研究, 2014(2): 42-45.
LI Fei. Market analysis of fluorspar[J]. Engineering Design & Research, 2014(2): 42-45.
[2] 宋忠宝,栗亚芝,张江华,等. 一种重要的非金属资源——萤石矿的开发及利用[J]. 西北地质, 2005, 38(4): 54-59.
SONG Zhongbao, LI Yazhi, ZHANG Jianghua, et al. A kind of important and nonmetal resources-the exploitation and the usage of fluorite ore[J]. Northwestern Geology, 2005, 38(4): 54-59.

- [3] 徐鼎,吕晶,刘倩,等. 中国萤石资源进出口贸易现状特征分析及建议[J]. 现代矿业,2019(10):12-15.
XU Ding, LYU Jing, LIU Qian, et al. Analysis and suggestions on the current situation of China's import and export of fluorite resources[J]. Modern Mining, 2019(10):12-15.
- [4] 金明水,李福寿. 简述义县萤石选厂磨矿工艺的确定[J]. 有色矿冶,2006,22(5):20-22.
JIN Mingshui, LI Fushou. The explanation of deciding Yi county fluorite factory's grinding technology[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2006,22(5):20-22.
- [5] 陈石义,张寿庭. 我国氟化工产业中萤石资源利用现状与产业发展对策[J]. 资源与产业,2013,15(2):79-83.
CHEN Shiyi, ZHANG Shouting. Approaches to use and development of fluorite resource in China's fluorine chemical industry[J]. Resources & Industries, 2013, 15(2):79-83.
- [6] 王利杰,杨志强. EDTA 滴定法测定萤石中氟化钙[J]. 冶金分析,2018,38(12):69-74.
WANG Lijie, YANG Zhiqiang. Determination of calcium fluorine in fluorite by EDTA titration[J]. Metallurgical Analysis, 2018,38(12):69-74.
- [7] 张越. EDTA 滴定法测定萤石中氟化钙含量的方法改进[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):36-39.
ZHANG Yue. An improved method for determination of calcium fluoride in fluorite by EDTA titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):36-39.
- [8] 张霞,张祁,刘浩然. 萤石中氟化钙的测定[J]. 化工矿产地质,2017,39(1):58-60.
ZHANG Xia, ZHANG Qi, LIU Haoran. The determination of calcium fluoride in fluorite [J]. Geology of Chemical Minerals, 2017,39(1):58-60.
- [9] 蒲雪萍. 复合熔剂熔融-ICP-AES 法测定萤石中钾钠硅铁磷[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):28-32.
PU Xueping. Determination of K, Na, Si, Fe and P in fluorite by ICP-AES with compound flux fusion sample preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):28-32.
- [10] 吴超超,马秀艳,邢文青,等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定萤石中主次成分[J]. 冶金分析,2017,37(4):42-47.
WU Chaochao, MA Xiuyan, XING Wenqing, et al. Determination of major and minor components in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4):42-47.
- [11] 卜兆杰,王晓旋,黄健强,等. X 射线荧光光谱法测定萤石中 CaF_2 、 CaCO_3 、S、Fe 及 SiO_2 [J]. 中国无机分析化学,2017,7(3):55-58.
BU Zhaojie, WANG Xiaoxuan, HUANG Jianqiang, et al. Determination of CaF_2 、 CaCO_3 、S、Fe and SiO_2 in fluorite by XRF [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017,7(3):55-58.